

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

PL 9256
ZSR
国際調査報告で挙げられた文献

(11) 特許出願公開番号

特開2002-203612

(P 2 0 0 2 - 2 0 3 6 1 2 A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

計314

(51) Int. Cl. ⁷

H01M 14/00

識別記号

F I

H01M 14/00

テーマコード (参考)

P 5H032

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-402385 (P 2000-402385)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000237721

エフ・ディー・ケイ株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 鈴木 正彦

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74) 代理人 100071283

弁理士 一色 健輔 (外3名)

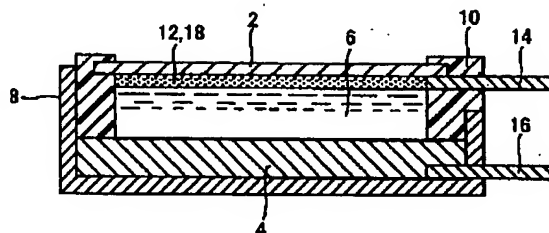
Fターム(参考) 5H032 AA07 AS07 AS12 AS16 EE03
HH02

(54) 【発明の名称】 光化学電池

(57) 【要約】

【課題】 金属ハロゲン化物の光分解反応を利用した光化学電池において放電性能の改善を図る。

【解決手段】 収容ケース8内に、透明電極（正極）2と、金属ハロゲン化物からなる感光性電極（負極）4と、電解液6とを備える。電解液6はpH7.0を超えかつ15.0以下に設定されるか、或いは緩衝溶液の混合によりpH4.5~7.0の範囲内に設定される。このようなpHに電解液6が設定されることで、金属ハロゲン化物の光分解により生成されたハロゲンがイオンとして安定した状態で電解液6中に存在することができる。ハロゲンのイオン化が促進され、放電時の電池反応量が増大する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光により分解される金属ハロゲン化物からなる負極と、正極と、これら両電極間に介在する電解液とを備え、前記負極が外部からの光に感応し得るように構成された光化学電池において、前記電解液のpHが7.0を超えかつ15.0以下であることを特徴とする光化学電池。

【請求項2】 前記正極側に酸素還元触媒を設けたことを特徴とする請求項1に記載の光化学電池。

【請求項3】 前記酸素還元触媒がアクセプタ型グラファイト層間化合物からなることを特徴とする請求項2に記載の光化学電池。

【請求項4】 前記酸素還元触媒が多孔質ガラス状カーボンからなることを特徴とする請求項2に記載の光化学電池。

【請求項5】 光により分解される金属ハロゲン化物からなる負極と、正極と、これら両電極間に介在する電解液とを備え、前記負極が外部からの光に感応し得るように構成された光化学電池において、前記電解液が緩衝溶液の混合によりpH4.5～7.0の範囲内に設定されていることを特徴とする光化学電池。

【請求項6】 前記電解液に対し、ハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質の陽イオン種を2種以上添加したことを特徴とする請求項5に記載の光化学電池。

【請求項7】 前記正極側にハロゲンを捕捉するカーボン電極を設けたことを特徴とする請求項5または6に記載の光化学電池。

【請求項8】 前記カーボン電極がグラファイト残留化合物からなることを特徴とする請求項7に記載の光化学電池。

【請求項9】 前記カーボン電極が多孔質ガラス状カーボンからなることを特徴とする請求項7に記載の光化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属ハロゲン化物の感光分解反応を利用して光エネルギーを電気化学エネルギーに変換して蓄積する光化学電池に関し、特に放電性能に優れた光化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油や天然ガス等の化石燃料の埋蔵量にも限界が見えはじめ、エネルギー枯渇問題が浮上している。また、炭酸ガスの排出や熱帯雨林減少などによる地球温暖化問題や皮膚ガンの原因となるオゾン層破壊問題など、地球規模での環境破壊問題が表面化されている。このような状況の中、クリーンで環境に優しく安全な太陽エネルギーを利用する太陽電池に注目が集まっている。

【0003】太陽電池として代表的なのは、結晶シリコンなどの半導体を利用した半導体型太陽電池である。しかし、半導体型太陽電池では、結晶シリコン等の超高純度材料が構成上必要であるため、コスト削減を図るにも限界があり、一般的な普及は期待できない。現在、このような結晶シリコンに代わってアモルファスシリコンなど各種化合物半導体を利用した太陽電池が検討されつつあるが、未だ満足のゆく特性が得られておらず、また価格面でも十分なコストダウンが図られておらず、本格的な普及には至っていない。

【0004】そこで、半導体技術を利用せずに電気化学的な手法で光エネルギーから電気エネルギーを取り出す光化学電池が従来より各種提案されている。この電池は、特開昭58-165279号公報に示されているように、金属ハロゲン化物の光分解反応を利用したもので、正極として透明電極と、負極としてAgIやAgBrなどのハロゲン化銀からなる感光性電極と、電解液とを備えている。感光性電極には、透明電極と電解液とを通じて外部からの光が当たるようになっている。外部の光が当たると、感光性電極は、金属ハロゲン化物がハロゲンと金属とに分解され、金属は感光性電極側に析出してくるとともに、ハロゲンは電解液中にイオンとして吸収される。一方、放電時には、感光性電極に析出した銀を負極活物質とし、電解液中のハロゲンイオンを正極活物質として電池反応を生じさせる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この光化学電池にあっては次のような問題があった。すなわち、電池として放電性能が思っていたよりもあまり向上しなかったのである。その原因の1つとして、光分解により生成されたハロゲンに比べ、電解液中に存在するハロゲンイオンがかなり少ないためであることが判明した。図4は、臭素Brの電位-pH図の概略である。この図から明らかなように、電解液が酸性溶液である場合、ハロゲンがイオンとして存在するよりも分子として存在した方が安定する領域が存在した。つまり、生成されたハロゲンが電解液中にハロゲンイオンとして存在するのではなく、ハロゲン分子として存在してしまっていたのである。このため、電池反応に寄与する要素が少なくなり、あまり良好な放電特性が得られなかったものと考えられる。

【0006】図4に示されているように、電解液をpH4.5～7.0以下の範囲に設定すれば、ハロゲンが分子として安定した状態になる領域はないが、この場合、電解質が減少し、電池反応に寄与する反応要素が低減するという別の問題を生じるため、良好な放電特性を得ることはできない。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、光分解により生成されたハロゲンを電解液中にスムーズにイオン化させることが

でき、優れた放電特性が得られる光化学電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために本発明にかかる第1の光化学電池にあつては、正極と、光に感応して分解される金属ハロゲン化物からなる負極と、これら両電極間に介在する電解液とを備え、前記負極が外部からの光に感応し得るように構成された光化学電池において、前記電解液のpHが7.0を超えかつ15.0以下の範囲内に設定されている構成とする（請求項1）。

【0009】この電池にあつては、電解液がpH7.0を超えかつpH15.0以下に設定され、アルカリ溶液であるから、図4の電位-pH図に示されているように、生成されたハロゲンは電解液中にイオンとして安定した状態で存在でき、放電時の電池反応に多量に寄与される。これにより、放電時の反応量が增大して大きな電流が得られて放電性能が大幅に向上する。光エネルギーから大量の電気化学エネルギーを効率よく取り出すことができる。また、この電池では、電解液として従来の酸性溶液に代えてアルカリ溶液を使用するようにしたから、電池のケース材料としてアルカリに不溶な金属類、例えばSUS（ステンレス）やNPS（Niメッキ鋼板）などを適用することができる。これにより、電池を非常に安価に製作できるようになり、大幅なコストダウンを図ることができる。

【0010】さらに好ましくは、正極側に酸素還元触媒を設ける（請求項2）。この酸素還元触媒は、光分解により生成されたハロゲン分子と電解液中の水酸化物イオンとが反応して生成される酸素の分解を促進させるもので、放電時に酸素をスムーズに分解してイオン化させて電池反応に寄与させることができる。これにより、放電反応が促進され、放電性能を向上させることができる。

【0011】特にここで酸素還元触媒としてアクセプタ型グラファイト層間化合物または多孔質ガラス状カーボンを用いることで、酸素還元効率がよく、より優れた電池が得られる（請求項3・4）。

【0012】本発明にかかる第2の光化学電池にあつては、正極と、光に感応して分解される金属ハロゲン化物からなる負極と、これら両電極間に介在する電解液とを備え、前記負極が外部からの光に感応し得るように構成された光化学電池において、前記電解液に緩衝溶液を混合して前記電解液のpHを4.5～7.0の範囲内に調整した構成とする（請求項5）。

【0013】この電池にあつては、緩衝溶液の混合により電解液のpHが4.5～7.0の範囲内に調整されているため、前述した電位-pH図から明らかなようにハロゲンもイオンとして安定した状態で存在できるからハロゲンのイオン化を促進させることができるとともに、電解質の減少もあまり招かず済むため、放電時の反応

要素を多量に確保することができ、放電性能の向上を図ることができる。

【0014】さらに好ましくは、この電池の電解液にハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質の陽イオン種を2種以上含む（請求項6）。これらの易溶性の高いハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質を添加することで、電解液中におけるハロゲンのイオン化を促進することができる。なお、2種以上含むとしたのは、より多くのハロゲンをイオン化させるためである。

【0015】さらに好ましくは、この電池の正極側にハロゲンを捕捉するカーボン電極を設ける（請求項7）。このカーボン電極は、光分解により生成されたハロゲンを捕捉して電池反応が促進されて、さらなる性能改善を図ることができる。特にこのカーボン電極をグラファイト残留化合物または多孔質ガラス状カーボンで構成することで、より良好な特性が得られる（請求項8・9）。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に係る第1の光化学電池の実施の形態について説明する。図1は、本発明にかかる第1の光化学電池の一実施形態を示したものである。この電池は、正極として透明電極2と、負極として金属ハロゲン化物からなる感光性電極4と、これら両電極2、4間に介在する電解液6とを備えている。感光性電極4は、板状に成形されて、扁平皿状に成形され上端が開口された浅底の電池ケース8の底部に収装されている。この電池ケース8の周壁部にはその内周に沿ってリング状のガスケット10が装着され、感光性電極4を上から押さえ込んでいる。透明電極2は、ガスケット10の内周上部にはめ込まれてこれを塞ぐようにして水平に装着されている。透明電極2と感光性電極4との間には密閉空間が画成され、この密閉空間に電解液6が充填されている。透明電極2および感光性電極4には、ガスケット10若しくは電池ケース8の周壁部を貫いて電池外部へと延出する正極端子14と負極端子16とが接続されている。ガスケット10は、プラスチックやゴムなどの絶縁材料で形成されている。

【0017】感光性電極4は、光に感応して分解反応を生じる金属ハロゲン化物から構成される。ここで使用される金属ハロゲン化物としては、例えば塩化銀（ AgCl ）、臭化銀（ AgBr ）、ヨウ化銀（ AgI ）などのハロゲン化銀をはじめ、臭化鉛（ PbBr_2 ）等がある。感光性電極4は、外部から光が当てられると、金属とハロゲンに分解される。例えば、臭化銀（ AgBr ）であれば銀（ Ag ）と臭素（ $1/2\text{Br}_2$ ）に、またヨウ化銀（ AgI ）であれば銀（ Ag ）とヨウ素（ $1/2\text{I}_2$ ）に、また臭化鉛（ PbBr_2 ）であれば鉛（ Pb ）と臭素（ Br_2 ）といったように分解される。感光性電極4には、このような分解反応が促進されるようにするために、例えば CuBr 等の銅ハロゲン化物が増感

剤として添加される。

【0018】透明電極2は、ガラスやアクリルなどで形成された透明基板の表面に電池反応に関与しない透明な導電性物質、例えば白金または、SnをドーブしたIn₂O₃、あるいはInをドーブしたSnO₂上に白金を少量添加したものなどを蒸着や塗布等により薄層状に形成したものである。

【0019】透明電極2の電解液6と接する面には、酸素還元触媒12が薄層状に設けられている。この酸素還元触媒12は、光分解により生成されたハロゲンと電解液6中の水酸化物イオンとが反応して生成される酸素を還元するものである。この酸素還元触媒は、透明電極2の表面に蒸着や塗布等によって、外部からの光が当該酸素還元触媒層12を透過するように厚さ1~50μmほどに形成される。

【0020】この酸素還元触媒12の構成材としては、空気電池等で一般的に用いられている二酸化マンガ(MnO₂)と活性炭からなる触媒をはじめ、この他にアクセプタ型グラファイト層間化合物(C₆Br)や多孔質ガラス状カーボンなどが使用される。ここでグラファイト層間化合物とは、グラファイトの層間にハロゲンをインターカレーションしたもののことである。一方、多孔質ガラス状カーボンは、普通のカーボンとガラスの各性質をいくつか併せ持つガラス状カーボンと呼ばれる素材で形成された多孔性カーボンで、並外れた空隙率と、優れた耐熱性および高剛性を兼ね備えている。この多孔質ガラス状カーボンは、発泡状炭素とも呼ばれ、例えばERG(Energy Research and Generation, Inc)社のRVC(Reticulated Vitreous Carbon)という商品を使用することができる。酸素還元触媒12の構成材として、これらアクセプタ型グラファイト層間化合物または多孔質ガラス状カーボンを適用するのが好ましい。

【0021】電解液6は、例えば臭化カリウムと水酸化カリウムとを含む溶液など、感光性電極4を構成する金属ハロゲン化物のハロゲンと同種のハロゲンとハロゲン化カリウムを含む水溶液などで構成される。電解液6のpHは7.0を超えかつ15.0以下に設定され、溶液はアルカリ性になっている。これは、感光性電極4の光分解反応により生成されたハロゲンを電解液6中にスムーズにイオン化させるためであり、電解液6がアルカリ性であると、ハロゲンはイオンの状態が最も安定化しており、ハロゲンのイオン化が活発になり促進されるからである。特に電解液6がpH13.0~15.0の範囲内に設定されれば、ハロゲンが大量に生成されてもこれを十分にイオン化させて電解液6中に安定した状態で存在させておくことができる。

【0022】この電池の充電反応について説明する。外

部からの光が感光性電極4に当てられ、感光性電極4の金属ハロゲン化物が光分解すると、この分解により金属(例えば銀や鉛など)とハロゲン(臭素やヨウ素など)が生成される。このうち金属は感光性電極4内に析出される。一方、ハロゲンは、電解液6がpH7.0を超えかつpH15.0以下に設定されているから、図4の電池-pH図に示されているように、イオン(BrO₃⁻やBr⁻など)として安定した状態で存在することができ、このため電解液6中にスムーズにイオン化される。このイオン化によって電解液6中の水酸化物イオンが分解されて酸素が発生する。

【0023】放電時には、このようにして生成された感光性電極4の金属を負極活性物質とし、生成された酸素を正極活性物質として電池反応を起こす。本実施形態では、透明電極2に酸素還元触媒12が設けられているから、光充電反応により生成された酸素が酸素還元触媒12を介してスムーズに還元され、非常に効率よく放電反応を生じさせることができる。

【0024】以上、この光化学電池にあっては、電解液6がpH7.0を超えかつpH15.0以下に設定されていることで、光分解により生成されたハロゲンがイオンとして安定した状態で存在することができ、スムーズにイオン化される。放電反応に寄与するハロゲンイオンの数が増大し、電気エネルギーを効率よく取り出すことができる。これによって放電性能の向上を図ることができる。さらに透明電極2に酸素還元触媒12を設けたことで、放電時に酸素をスムーズに還元することができ、さらに性能向上を図ることができる。また、この電池では、電解液6がアルカリ性であるために、電池のケース材料に金属材を使用することができ、大幅なコストダウンを図ることができる。

【0025】この電池について放電特性を調べる試験を行った。この試験では、電池として表1に示すようなA~Eの5種類の電池を用意した。各電池A~Eは、図1に示すような構造を有する電池であり、金属ハロゲン化物PbBr₂に増感剤として銅ハロゲン化物CuBrが添加された感光性電極と、臭化カリウム(KBr)と水酸化カリウム(KOH)との混合溶液からなる電解液と、透明電極とを備える。ただし、A~Cの電池は、電解液のpHがそれぞれ約13.0、約14.0および約15.0に調製されている。また、DおよびEの電池は、電解液がpH14.0に調製されるとともに、酸素還元触媒として二酸化マンガと活性炭と、アクセプタ型グラファイト層間化合物(C₆Br)とがそれぞれ透明電極に厚さ約20μmの薄層として形成されている。

【0026】

【表1】

セル	電解液組成	pH	酸素還元触媒	蒸着厚み
A	KBr(0.1M)+KOH(1.0M)	13.0	なし	—
B		14.0	なし	—
C		15.0	なし	—
D		14.0	二酸化マンガ+活性炭	20 μ m
E		14.0	アクセプト型グラファイト層間化合物	20 μ m

【0027】このように製作された電池に対してランプから光を照射しながら、電流-電圧特性を調べた。ここで、ランプの光源の強度・明るさは、100mW/cm²に設定した。これは、AM1.5と呼ばれる太陽光を想定した強さで快晴日（外気温25℃）の南中時に太陽電池にほぼ垂直に太陽光が入射した時の強度・明るさに相当する。この試験の結果を図2に示す。

【0028】この試験の結果から、電解液がアルカリ溶液である場合には、約0.67[V]の開放電圧が得られた。短絡電流については、酸素還元触媒を備えていないものの方が酸素還元触媒を備えたものの方よりも短絡電流密度が増大し、特性がさらに向上することが確認された。酸素還元触媒としては、二酸化マンガと活性炭からなる触媒よりも、アクセプト型グラファイト層間化合物の方が、より優れた特性が得られることが確認された。

【0029】次に本発明にかかる第2の光化学電池の実施の形態について説明する。この電池は、図1に示す前述した第1の光化学電池の実施形態とほぼ同様の構成を有する。ただし、①緩衝溶液の混合により電解液6がpH4.5～7.0の範囲内に設定されている点、並びに②透明電極2に酸素還元触媒12の代わりにカーボン電極18が設けられた点で前記光化学電池と構成上の相違がある。感光性電極4および透明電極2については、第

1の光化学電池の前記実施形態と同じ構成である。

【0030】カーボン電極18は、感光性電極4から発生したハロゲンを捕捉する機能を有するカーボン系物質で構成される。カーボン電極18は、透明電極の電解液と接する面に外部からの光が透過するように数～数十 μ mの厚さで薄層状に形成される。カーボン電極18に使用するカーボンとしては、グラファイト残留化合物（C。Br）や多孔質ガラス状カーボンなどが良い。なお、このカーボン電極については、本発明においては必ずしも設けられる必要はない。

【0031】電解液6は、感光性電極4を構成する金属ハロゲン化合物のハロゲンと同種のハロゲンおよびハロゲン化カリウムを含む溶液、例えば臭化カリウム水溶液（KOH）などからなり、これに緩衝溶液が混合され、pH4.5～7.0以下に設定されたものである。緩衝溶液の混合により電解液6のpHは安定化され、4.5～7.0の範囲内に維持される。生成されたハロゲンをイオンとして安定した状態で存在させることができる。

【0032】ここで使用される緩衝溶液としては、具体的にNaC、H₇O₇とNaOHとの混合溶液の他に、表2に示すような組合せのものがある。

【0033】

【表2】

溶液A	溶液B	pH
フタル酸水素カリウム	水酸化ナトリウム	4.0～6.2
クエン酸ナトリウム	水酸化ナトリウム	5.0～8.7
クエン酸二水素カリウム	水酸化ナトリウム	3.8～6.0
クエン酸二水素カリウム	四ボウ酸ナトリウム	3.8～6.0
コハク酸	四ボウ酸ナトリウム	3.0～5.8
酢酸	酢酸ナトリウム	3.2～6.2

【0034】この電解液6には、さらにハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化合物を構成する物質の陽イオン種が2種類以上含まれているのが好ましい。ハロゲン錯化剤は、亜鉛-臭素電池を中心に使用されているものである。生成されたハロゲンをハロゲン錯化合物として電解液6中に蓄積する機能を有する。このハロゲン錯化剤としては、N-メチルN-エチルモルホリニウムブロミドやN-メチルN-エチルピロジニウムブロミドなどがある。

【0035】一方、ポリハロゲン化合物は、ハロゲン化合物

にハロゲンまたはハロゲン化ハロゲンが付加したような組成をもつ化合物のことであり、アルカリ金属、アンモニウムおよび置換アンモニウムの化合物が一般によく知られている。ポリハロゲン化合物は、ハロゲン錯化合物と同様に、生成されたハロゲンのイオン化を促進させる機能を有する。主なポリハロゲン化合物を次の表3に示す。

【0036】

【表3】

M^+BrCl_2	$M^+=Cs, Rb$
M^+Br_2Cl	$M^+=Cs, Rb$
M^+Br_3	$M^+=Cs, Rb$
M^+Cl_2	$M^+=Cs, Rb, K, NH_4$
M^+BrF	$M^+=Cs$
M^+BrCl	$M^+=Cs, Rb, K, NH_4$
M^+Br_2	$M^+=Cs, Rb, K, NH_4$
M^+_2Br	$M^+=Cs, Rb$
M^+_3	$M^+=Cs, Rb$
$M^+_3 \cdot xH_2O$	$M^+=K, Na, NH_4$
$M^+_2I_3$	$M^+=Cs$
M^+Cl_3F	$M^+=Cs, Rb$
M^+Cl_4	$M^+=Cs, Rb, K, NH_4$
$M^+_3 \cdot H_2O$	$M^+=NH_4$
M^+F	$M^+=K$
$M^+_7 \cdot H_2O$	$M^+=Rb, K$
$M^+_9 \cdot xC_6H_6$	$M^+=Cs, Rb, K$

【0037】電解液6には、これらハロゲン錯化剤およびポリハロゲン化物の双方が添加されていてもかまわない。これらハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質の陽イオン種を2種以上含むことで、ハロゲン分子のイオン化を促進し、放電時の反応に寄与するイオンを増やし、放電時の放電性能を向上させることができる。

【0038】この第2の光化学電池の充電反応について説明する。外部からの光が感光性電極4に当てられ、感光性電極4の金属ハロゲン化物が光分解されると、金属（例えば銀や鉛など）とハロゲン（臭素やヨウ素など）が生成され、このうち金属が感光性電極4内に析出してくる。一方、ハロゲンは、緩衝溶液の混合により電解液6のpHが4.5～7.0の範囲内に調製されているから、ハロゲン分子（ Br_2 ）としてではなくハロゲンイオン（ Br^- の他に Br_3^- や Br_5^- など）として電解液6中に安定した状態で存在することができる。これにより、ハロゲンのイオン化が促進され、電解液6中に多数のハロゲンイオンを存在させることができる。電池反応に寄与するハロゲンイオンが多数存在することにな

る。

【0039】放電時には、 Br_3^- や Br_5^- などのハロゲン分子を取り込んだハロゲンイオンが正極活性物質となり、 $Br_3^- + 2e \rightarrow 3Br^-$ や $Br_5^- + 4e \rightarrow 5Br^-$ という形で還元され、電池反応が生じる。この反応に寄与するハロゲンイオンは電解液6中に多数存在しているから、大きな電流を取り出すことができる。

【0040】さらにここで電解液6にハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質が添加されていれば、ハロゲンのイオン化がさらに促進され、より大きな電流を取り出すことができる。また、透明電極（正極）2にカーボン電極18が設けられれば、生成されたハロゲン分子を捕捉してより効率よく電解液6中にイオン化させることができ、より一層の放電性能の向上を図ることができる。

【0041】この電池について放電性能を調べる試験を行った。この試験では、表4に示すようにA～Gの7種類の電池を用意した。各電池は、図1に示すような構造を有する電池に製作され、金属ハロゲン化物 $AgBr$ と増感剤として銅ハロゲン化物 $CuBr$ とからなる感光性電極と、電解液と、透明電極とを備える。このうちAおよびBの電池は従来品であり、これらの電池の電解液は、臭化カリウム（ KBr ）と臭化水素（ HBr ）との混合溶液からなり、それぞれpH2.0、pH3.0に調製されている。また、C～Gの電池は本発明品であり、電解液として、臭化カリウム（ KBr ）に緩衝溶液として $NaC_6H_7O_7$ と $NaOH$ とを1:1の割合で混合し、pHを5.8に調製した。さらにDの電池には、ポリハロゲン化物として $CsBr_3$ が電解液に0.1mol添加され、またE～Gの電池には、ハロゲン錯化剤としてN-メチルN-エチルモルホリニウムブロミドが電解液に0.1mol添加されている。さらにFおよびGの電池には、それぞれカーボン電極としてグラファイト残留化合物または多孔質ガラス状カーボンが約5 μm の厚さで薄層状に透明電極に蒸着形成されている。

【0042】

【表4】

セル	電解液組成	pH	電解液添加物	正極蒸着物質	蒸着厚み	
A	KBr(0.1M)+HBr	2.0	なし	なし	—	
B	KBr(0.1M)+HBr	3.0	なし	なし	—	
C	KBr(0.1M)+ 緩衝溶液(1:1)	5.8	なし	なし	—	
D			CsBr ₃ (0.1M)	なし	—	
E			N-メチルN-エチルモルホリ ウムブロミド(0.1M)		なし	—
F					グラファイト残留化合物	5μm
G	多孔質ガラス状 カーボン				5μm	

【0043】このようにして製作された各電池に対して、ランプから明るさ・強度100mW/cm²で光を照射しながら、各電池の電圧・電流特性を調べた。この

試験の結果を図3に示す。

【0044】この試験の結果から、約0.97[V]の開放電圧が得られた。また、短絡電流については、電解

液のpHが2.0または3.0に調製された従来品に比べて、緩衝溶液によりpH5.8に調製された電解液を有する本発明の方が大きく、より優れた特性が得られることが確認された。また、電解液にハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を添加した方が、これらを添加しない場合よりも優れた特性が得られることが確認された。さらに透明電極にカーボン電極を設ければ、より一層優れた特性が得られることが確認された。

【0045】

【発明の効果】本発明にかかる第1の光化学電池によれば、電解液のpHを7.0～15.0の範囲内に設定したことで、従来に比べて高負荷性能が向上し、単位時間当たりに取り出せる電流量が増大し、電子機器・電気機器でも十分に使用することができるとともに、長寿命化も図ることができる。また、この電池では、電解液が中性またはアルカリ性だから電池の外装ケースとしてアルカリ性溶液に溶け難いSUSやNPSで形成された金属ケースを用いることができ、加工性の向上や材料費の抑制が可能で、全体的に製造コストの削減を図ることができる（請求項1）。

【0046】さらにこの電池において、正極側に酸素還元触媒を設けることによって、ハロゲン分子と水酸化物イオンとの反応により生成された酸素を還元して、これにより、さらなる高負荷性能の改善を図ることができる（請求項2）。

【0047】特に前記酸素還元触媒をアクセプタ型グラファイト層間化合物または多孔質ガラス状カーボンで構成したことで、さらなる放電性能の改善を図ることができる（請求項3・4）。

【0048】また、本発明に係る第2の光化学電池によれば、緩衝溶液の混合により電解液のpHを4.5～7.0の範囲内に調製することで、ハロゲンをイオンとして安定した状態で存在させることができるから、ハロゲンのイオン化が促進され、放電時の反応要素を多量に確保することができる。放電性能の向上を図ることがで

きる（請求項5）。

【0049】さらに好ましくは、この電池の電解液にハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質の陽イオン種を2種以上含む（請求項6）。これらの易溶性のハロゲン錯化剤またはポリハロゲン化物を構成する物質を添加することで、より多くのハロゲンをイオン化させて電解液中に取り込むことができる。さらなる放電性能の向上を図ることができる。

【0050】さらに好ましくは、この電池の正極側にハロゲンを捕捉するカーボン電極を設けることで、光分解により生成されたハロゲンを捕捉して電池反応が促進されて、さらなる性能改善を図ることができる（請求項7）。特にこのカーボン電極をグラファイト残留化合物または多孔質ガラス状カーボンで構成することで、より良好な特性が得られる（請求項8・9）。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る第1の光化学電池の一実施形態の内部構造を示した断面図である。

【図2】本発明に係る第1の光化学電池の一実施形態の電流-電圧特性を示したグラフである。

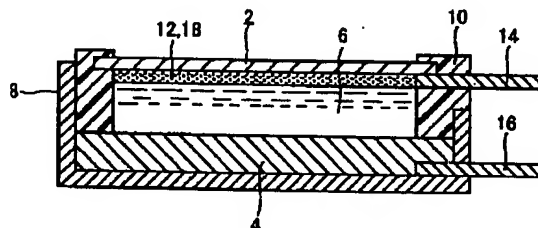
【図3】本発明に係る第2の光化学電池の一実施形態の電流-電圧特性を示したグラフである。

【図4】臭素Brの電位とpHの関係を概略的に示した電位-pH概略図である。

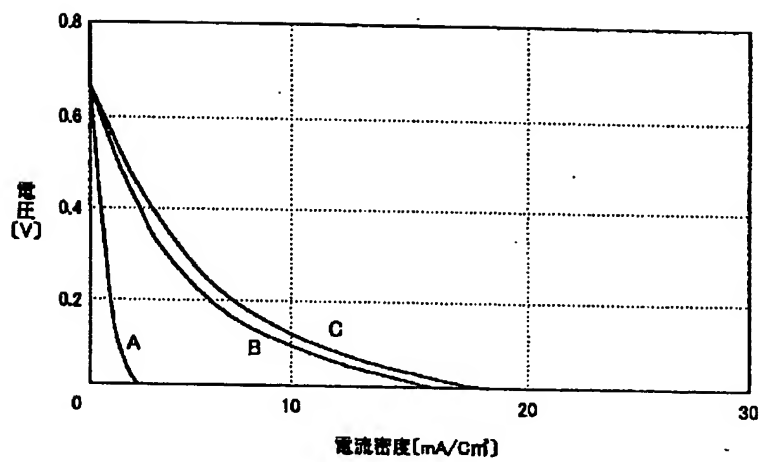
【符号の説明】

- 2 透明電極
- 4 感光性電極
- 6 電解液
- 8 電池ケース
- 10 ガスケット
- 12 酸素還元触媒
- 14 正極端子
- 16 負極端子
- 18 カーボン電極

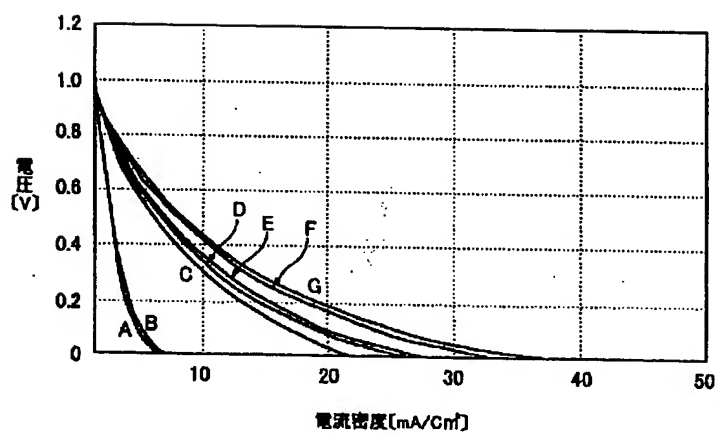
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

